

10/804103

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-264815

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月28日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
G 0 1 N 31/22	1 2 2	G 0 1 N 31/22	1 2 2
	1 2 1		1 2 1 B
31/00		31/00	T
			V

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 3 頁)

(21) 出願番号	特願平10-67389	(71) 出願人	000231235 日本酸素株式会社 東京都港区西新橋 1 丁目16番 7 号
(22) 出願日	平成10年(1998) 3月17日	(72) 発明者	中島 晶子 東京都港区西新橋 1 -16- 7 日本酸素株式会社内
		(72) 発明者	遠藤 文替 東京都港区西新橋 1 -16- 7 日本酸素株式会社内
		(72) 発明者	小関 修一 東京都港区西新橋 1 -16- 7 日本酸素株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 木戸 一彦 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 有機金属化合物の検知剤

(57) 【要約】

【課題】 半導体製造工場等で使用されている有機金属化合物の漏洩や、除害剤の破過を確認するために用いられる検知剤を提供する。

【解決手段】 フェノサフラニンを変色成分とする有機金属化合物の検知剤である。この検知剤は、アンモニアで変色しないので、有機金属化合物がアンモニアと共存している場合でも、有機金属化合物との接触による変色を確実に判別できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 フェノサフラニンを変色成分とすることを特徴とする有機金属化合物の検知剤。

【請求項2】 前記フェノサフラニンを担体に担持させるとともに、その担持量を0.1～0.5重量%としたことを特徴とする請求項1記載の有機金属化合物の検知剤。

【請求項3】 検知対象となる有機金属化合物がアンモニアと共存していることを特徴とする請求項1又は2記載の有機金属化合物の検知剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機金属化合物の検知剤に関し、詳しくは、半導体製造工場等で使用されている有機金属化合物の漏洩の検知や、除害剤の破過の検知、あるいは、除害装置の運転状況の確認等を行うために用いる検知剤に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】有機金属化合物は、悪臭や燃焼性だけでなく、毒性も有しているため、装置等からの漏洩の有無や排ガスの除害処理の状況等を確認する必要がある。有機金属化合物の検知方法として、例えば、除害処理後の排ガスを硝酸等の水溶液中にバブリングさせて排ガス中の金属分を水溶液中に捕捉し、この金属分の濃度をプラズマ発光分光分析計（ICP）で定量する方法が一般的に行われている。この方法は、有機金属化合物の濃度を正確に測定することができるが、ICP分析は、非常に手間と時間を要するという問題がある。

【0003】一方、各種有害ガスの有無を簡便に検知する一手段として、特定のガスに接触すると変色する検知剤が使用されてきている。例えば、特許第2596815号公報には、第二銅塩と金塩との混合物を変色成分とし、テトラメチル錫等の金属アルキル化合物に接触すると、レモン色から紫色乃至黒色に変色する検知剤が記載されている。この検知剤は、他に、一酸化炭素や金属カルボニル化合物、シラン、アルシン、ホスフィン等の揮発性無機水素化合物等と接触しても、レモン色から紫色乃至黒色に変色する。

【0004】しかし、金塩を使用する場合、金塩の混合量が多いと検知剤自体の色が褐色となり、変色の確認が困難になる。また、測定対象となるガス、例えば排ガス中にアンモニアが含まれていると、アンモニアとの接触によって変色するため、有機金属化合物との接触による変色の確認が困難になることがある。したがって、GaN半導体基板の製造のように、有機金属化合物とアンモニアとを用いる場合は、有機金属化合物の検知剤として最適なものとはいえなかった。

【0005】そこで本発明は、単一の成分で金属アルキル化合物や金属アルコキシドのような有機金属化合物を

検知することができ、アンモニアが共存する場合でも変色の確認を容易に行える検知剤を提供することを目的としている。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明の有機金属化合物の検知剤は、有機化合物であるフェノサフラニンを変色成分とするものであって、特に、前記フェノサフラニンを、担持量が0.1～0.5重量%となるように担体に担持させたことを特徴としている。

【0007】本発明において除害対象となる前記有機金属化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリメチルガリウム、トリエチルガリウム、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、トリメチルインジウム、トリエチルインジウム、テトラメチル錫、テトラエチル錫、ターシャリーブチルホスフィン、トリメチルアルシン、トリエチルアルシン、ターシャリーブチルアルシン等の金属アルキル化合物や、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、トリメトキシホスフィン、トリエトキシホスフィン、トリメトキシアルシン、トリエトキシアルシン、ペンタエトキシタンタル等の金属アルコキシドを挙げることができる。

【0008】検知剤の変色成分となるフェノサフラニン（ $C_{18}H_{15}N_4Cl:3$ 、7-ジアミノ-5-フェニルフェナジニウムクロライド）は、減感色素の一種で、写真感光材料用乳剤及び処理液添加剤として使用され、また、生体組織の染色用としても使用されるものであって、通常は緑色柱状晶の固体であり、担体に適当量を担持させるとピンク色の外観となる。このフェノサフラニンは、有機金属化合物に接触すると紫色に変色するが、アンモニアに接触しても変色することはない。

【0009】フェノサフラニンを有機金属化合物の検知剤として使用する際には、適宜な担体に担持させて使用することが好ましい。担体としては、シリカゲル、アルミナ、珪藻土等、様々なものを使用することができるが、白色のものが好ましく、中でも、一般に乾燥剤（吸湿剤）として広く流通しているシリカゲルが最適である。

【0010】フェノサフラニンを担体に担持させる手順は任意であり、例えば、フェノサフラニンを水に溶解し、これに担体を浸漬するなどの従来から行われている方法で行うことができる。

【0011】そして、フェノサフラニンを担体に担持させて使用する場合は、その担持量を0.1～0.5重量%にすることが好ましい。担持量が多くなると濃い赤紫色になり、有機金属化合物に接触した際の紫色への変色が判別し難くなる。逆に、担持量が少なくなると白に近いピンク色になり、有機金属化合物に接触してもほとんど変色が認められなくなる。

【0012】ガス中の有機金属化合物の検知を行う際に

3

は、従来のこの種の検知剤と同様に、少なくとも一部が透明な筒体（カラム）内に前記検知剤を充填し、このカラム内に適当な流速で検知対象ガス、例えば除害処理後の排ガスを流通させればよい。

【0013】

【実施例】実施例1

市販のフェノサフラニン0.04gを水40mlに溶解し、シリカゲル（富士シリシア製キャリアクト100）\*  
有機金属化合物

トリメチルインジウム
ターシャリーブチルアルシン
テトラメトキシシラン

【0015】また、トリエチルガリウムやトリエトキシホスフィンでも同様の操作を行ったが、上記同様の変色が認められた。

【0016】実施例2

実施例1と同じ検知剤を同じガラス製カラム内に充填し、カラム内を窒素ガスでパージした後、アンモニア10%を含む窒素ガスを空塔速度1m/secで導入した。その結果、24時間経過しても検知剤の変色は観察されなかった。続けて、実施例と同じ条件で有機金属化合物含有窒素ガスをそれぞれ導入したところ、実施例1と同様に、約5分でピンク色から紫色にそれぞれ変色した。

【0017】実施例3

フェノサフラニンの担持量が0.02重量%及び1.0※

4

\*40gに浸した後、真空乾燥してピンク色の検知剤を得た（フェノサフラニンの担持量0.1重量%）。この検知剤を内径43mmのガラス製カラムに充填し、カラム内を窒素ガスでパージした後、以下に示す有機金属化合物をそれぞれ30ppm含有する窒素ガスを空塔速度5m/secで導入し、変色状況を観察した。その結果を以下に示す。

【0014】

変色状況	変色時間
ピンク→紫	5分
ピンク→紫	5分
ピンク→紫	5分

※重量%となるように調整したそれぞれの検知剤に、実施例1と同じ条件でトリメチルインジウムを含有する窒素ガスを流通させた。その結果、0.02重量%のものは、もともと薄いピンク色であり、変色の確認が困難であった。また、1.0重量%のものは、約5分後に赤紫色から紫色に変色したが、これも変色の確認は困難であった。

【0018】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の有機金属化合物の検知剤によれば、アンモニアと共存している場合であっても、微量の有機金属化合物を確実に検知することができ、除害処理の状況、例えば除害剤の破過を簡便に確認できる。

PAT-NO: JP411264815A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11264815 A  
TITLE: DETECTING AGENT FOR ORGANOMETALLIC COMPOUND  
PUBN-DATE: September 28, 1999  
INVENTOR-INFORMATION: NAKAJIMA, AKIKO; ENDOU, FUMIYOSHI; KOSEKI, SHUICHI  
ASSIGNEE-INFORMATION: NIPPON SAN SO KK  
APPL-NO: JP10067389  
APPL-DATE: March 17, 1998  
INT-CL (IPC): G01N031/22, G01N031/22 , G01N031/00  
ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a detecting agent which detects an organometallic compound and which can confirm its discoloration even when ammonia coexists, by using phenosafranine is used as a discoloring component, and making it carried by a carrier in such a way that its carrying amount becomes a specific value.

SOLUTION: When phenosafranine in a proper amount is carried by a carrier, it displays an outward appearance in pink. When it comes into contact with an organometallic compound, it is discolored to be purple. When it comes into contact with ammonia, it is not discolored. When the phenosafranine is used as a detecting agent for the organometallic compound, the phenosafranine which is dissolved in water is carried by a suitable carrier, e.g. in such a way that it is immersed in the carrier. As the carrier, silica gel, alumina and the like are enumerated, and alumina is most suitable. Its carrying amount is set at 0.1 to 0.5 wt.%. When the carrying amount is increased, the phenosafranine is changed into dark purple red, and its discoloration to purple is hard to identify when the phenosafranine comes into contact with the organometallic compound. When the phenosafranine is decreased, it becomes pink close to white, and its discoloration is hard to confirm even when the phenosafranine comes into contact with the organometallic compound.

---

## FULL CONTENTS

---

### [Claim(s)]

[Claim 1] The detection agent of the organometallic compound characterized by using phenosafranine as a discoloration component.

[Claim 2] The detection agent of the organometallic compound according to claim 1 characterized by making the amount of support into 0.1 to 0.5 weight % while making a carrier support said phenosafranine.

[Claim 3] The detection agent of the organometallic compound according to claim 1 or 2 characterized by the organometallic compound used as the candidate for detection coexisting with ammonia.

---

### [Detailed Description of the Invention]

#### [0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the detection agent used in order to perform the identification of detection of disclosure of the organometallic compound currently used in the semiconductor mill etc., detection of the breakthrough of a damage elimination agent, or the operation situation of damage elimination equipment etc. in detail about the detection agent of an organometallic compound.

#### [0002]

[Description of the Prior Art] Since the organometallic compound has an offensive odor or not only combustion quality but toxicity, it needs to check the existence of the disclosure from equipment etc., the situation of damage elimination treatment of exhaust gas, etc. As the detection method of an organometallic compound, bubbling of the exhaust gas after damage elimination treatment is carried out into aqueous solutions, such as nitric acid, a part for the metal in exhaust gas is caught in an aqueous solution, for example, and, generally the method of making concentration for this metal a fixed quantity with plasma emission spectrophotometer (ICP) is performed. Although this method can measure the concentration of an organometallic compound correctly, ICP analysis has the problem of requiring time and effort and time dramatically.

[0003] On the other hand, it is considered as a way stage which detects the existence of various harmful gas simple, and the detection agent which will be discolored if specific gas is contacted has been used. For example, in the patent No. 2596815 gazette, if the mixture of cupric salt and gold salt is used as a discoloration component and metal alkyl compounds, such as tetramethyl tin, are contacted, the detection agent discolored purple or black from

lemon is indicated. Even if this detection agent contacts volatile inorganic matter hydride, such as a carbon monoxide metallurgy group carbonyl compound, Silang, arsine, and phosphine, etc., it is colored others purple or black from lemon.

[0004] However, when using gold salt, if there are many mixed amounts of gold salt, the color of the detection agent itself will become brown and the identification of discoloration will become difficult. Moreover, since it will discolor by contact with ammonia if ammonia is contained in the gas used as a measuring object, for example, exhaust gas, the identification of discoloration by contact with an organometallic compound may become difficult. Therefore, like manufacture of a GaN semiconductor board, when an organometallic compound and ammonia were used, it was not able to be said that it was the optimal as a detection agent of an organometallic compound.

[0005] Then, this invention can detect an organometallic compound like metal alkyl compound metallurgy group alkoxide of a single component, and even when ammonia lives together, it aims at offering the detection agent which can check discoloration easily.

[0006]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, the detection agent of the organometallic compound of this invention is characterized by making a carrier support said phenosafranine especially, so that the amount of support may become 0.1 to 0.5 weight % by using as a discoloration component phenosafranine which is an organic compound.

[0007] As said organometallic compound which serves as a candidate for damage elimination in this invention Trimethylaluminum, triethylaluminum, trimethylgallium, triethylgallium, dimethyl zinc, diethylzinc, trimethylindium, triethylindium, tetramethyl tin, tetraethyl tin, tertiary butyl phosphine, trimethyl arsine, Metal alkyl compounds, such as triethyl arsine and tertiary butyl arsine, Metal alkoxide, such as tetramethoxy silane, tetra-ethoxy silane, trimethoxy phosphine, bird ethoxy phosphine, trimethoxy arsine, bird ethoxy arsine, and a pentaethoxy tantalum, can be mentioned.

[0008] [ phenosafranine (C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>, 7-diamino 5-phenyl phenazinium chloride) used as the discoloration component of a detection agent ] By a kind of a desensitizing dye, it is used as the emulsion for photographic materials, and a treatment liquid additive, and is used also as an object for dyeing of a body tissue, it is usually the solid of a green columnar crystal, and it will become pink appearance if a carrier is made to support an adequate amount. If an organometallic compound is contacted, it will discolor purple, but this phenosafranine is not discolored even if it contacts ammonia.

[0009] When using phenosafranine as a detection agent of an organometallic compound, it is desirable to use it, making a proper carrier support. Although various things, such as a silica gel, alumina, and diatomaceous earth, can be used as a carrier, a white thing is desirable and the silica gel which is generally circulating widely as a desiccating agent (moisture-absorption agent) especially is the optimal.

[0010] The procedure of making a carrier supporting phenosafranine is arbitrary, for example, can dissolve phenosafranine in water, and can perform it by the method currently performed from the former of a carrier being immersed in this.

[0011] And when using it, making a carrier support phenosafranine, it is desirable to carry out the amount of support to 0.1 to 0.5weight %. If the amount of support increases, it will become a deep purplish red color, and it becomes difficult to distinguish discoloration in the purple at the time of contacting an organometallic compound. On the contrary, if the amount of support decreases, it will become the pink near white, and even if it contacts an organometallic compound, discoloration is no longer accepted hardly.

[0012] What is necessary is to fill up at least a part with said detection agent in a transparent cylinder (column), and just to circulate detection target gas, for example, the exhaust gas after damage elimination treatment, by the rate of flow suitable in this column like this conventional kind of detection agent, when detecting the organometallic compound in gas.

[0013]

[Example] After dissolving the phenosafranine 0.04g of work-example 1 marketing in 40ml of water and dipping in a silica gel (carry act 100 made from Fuji SHIRISHIA) 40g, suction drying was carried out and the pink detection agent was obtained (0.1 weight % of the amounts of support of phenosafranine). After filling up glass columns with an inside diameter of 43mm with this detection agent and purging the inside of a column with nitrogen gas, the nitrogen gas which contains 30 ppm of organometallic compounds shown below, respectively was introduced with the superficial velocity of 5m/sec, and the discoloration situation was observed. The result is shown below.

[0014]

[0015] Moreover, although operation that triethylgallium and triethoxy phosphine were also the same was performed, the same discoloration as the above was accepted.

[0016] After being filled up with the same detection agent as work-example 2 work example 1 in the same glass columns and purging the inside of a column with nitrogen gas, the nitrogen gas containing ammonia 10% was introduced with the superficial velocity of 1m/sec. As a result, even if 24 hours passed, discoloration of the detection agent was not observed. Continuously, when organometallic compound content nitrogen gas was introduced on the same conditions as a work example, respectively, it discolored purple about 5 minutes after pink like the work example 1, respectively.

[0017] The nitrogen gas which contains trimethylindium on the same conditions as a work example 1 in each detection agent adjusted so that the amount of support of work-example 3 phenosafranine might become 0.02 weight % and 1.0 weight % was circulated. As a result, 0.02weight % of the thing was pink thin from the first, and the identification of discoloration was difficult for it. Moreover, although 1.0weight % of the thing was discolored purple from the purplish red color about 5 minutes afterward, the identification of discoloration of this was difficult.

[0018]

[Effect of the Invention] As explained above, even if it is the case where it coexists with ammonia according to the detection agent of the organometallic compound of this invention, a little organometallic compounds can be detected certainly and the situation of damage elimination treatment, for example, the breakthrough of a damage elimination agent, can be checked simple.

---